

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-297059

(43)Date of publication of application : 30.11.1989

(51)Int.Cl.

A61F 7/08  
A61F 7/08  
// A61K 9/70

(21)Application number : 63-129388

(71)Applicant : HISAMITSU PHARMACEUT CO INC

(22)Date of filing : 25.05.1988

(72)Inventor : NAKAGAWA AKIRA  
KOBAYASHI MASAJI  
KASAI HIROAKI  
HIRANO MUNEHICO  
TOKUBUCHI FUMIAKI  
HIRASHIMA NOBUCHIKA

## (54) WARM HEAT STICKING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a warm heat sticking agent and exothermic member tacky adhesive agent which have excellent thermal conductive and tacky adhesive characteristics, absorbs secretions such as sweat and are stable to heat by using a tacky adhesive agent consisting of an A-B-A type block copolymer, alicyclic petroleum resin, softener, and a water absorptive high polymer.

CONSTITUTION: The A-B-A type block copolymer refers to a block copolymer of a monovinyl substd. arom. compd. A and conjugate diolefin copolymer B and the compounding ratio thereof is specified to 10-30 pts.wt. in the tacky adhesive agent compsn. The water absorptive polymer refers to the polymer which gelatinizes and swells by absorbing water of &ge;10 times its own weight and is prepd. by properly mixing 1 or &ge;2 kinds of the water absorptive polymers introduced with a light crosslinking bond with, for example, a water soluble polymer. The ratio of said polymer to be compounded is 1-10 pts.wt. in the tacky adhesive agent compsn. The alicyclic petroleum resin refers to a petroleum resin having cyclic skeleton and the ratio of said resin to be compounded is 10-50 pts.wt. Higher fatty acid, liquefied rubber, mineral oil, etc., are used for the softener and the ratio of the softener to be compounded is 10-50 pts.wt. The warm heat sticking agent is obtd. by combining this tacky adhesive agent with the exothermic member.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a warm heat sticking agent and exothermic member tacky adhesive agent which have excellent thermal conductive and tacky adhesive characteristics, absorbs secretions such as sweat and are stable to heat by using a tacky adhesive agent consisting of an A-B-A type block copolymer, alicyclic petroleum resin, softener, and a water absorptive high polymer.

CONSTITUTION: The A-B-A type block copolymer refers to a block copolymer of a monovinyl subst'd. arom. comp'd. A and conjugate diolefin copolymer B and the compounding ratio thereof is specified to 10-30 pts.wt. in the tacky adhesive agent compsn. The water absorptive polymer refers to the polymer which gelatinizes and swells by absorbing water of  $\geq 10$  times its own weight and is prepd. by properly mixing 1 or  $\geq 2$  kinds of the water absorptive polymers introduced with a light crosslinking bond with, for example, a water soluble polymer. The ratio of said polymer to be compounded is 1-10 pts.wt. in the tacky adhesive agent compsn. The alicyclic petroleum resin refers

to a  
petroleum resin having cyclic skeleton and the ratio of said resin  
to be  
compounded is 10-50 pts.wt. Higher fatty acid, liquefied rubber,  
mineral oil,  
etc., are used for the softener and the ratio of the softener to be  
compounded  
is 10-50 pts.wt. The warm heat sticking agent is obtd. by  
combining this tacky  
adhesive agent with the exothermic member.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

PAT-NO: JP401297059A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01297059 A

TITLE: WARM HEAT STICKING AGENT

PUBN-DATE: November 30, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAKAGAWA, AKIRA

KOBAYASHI, MASAJI

KASAI, HIROAKI

HIRANO, MUNEHICO

TOKUBUCHI, FUMIAKI

HIRASHIMA, NOBUCHIKA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HISAMITSU PHARMACEUT CO INC

N/A

APPL-NO: JP63129388

APPL-DATE: May 25, 1988

INT-CL (IPC): A61F007/08, A61F007/08 , A61K009/70

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-297059

⑤Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成1年(1989)11月30日  
 A 61 F 7/08 3 3 4 P-6737-4C  
 3 6 1 Z-6737-4C  
 // A 61 K 9/70 3 3 3 7417-4C 審査請求 未請求 請求項の数 5 (全13頁)

⑭発明の名称 温熱貼付剤

⑯特 願 昭63-129388

⑰出 願 昭63(1988)5月25日

⑱発明者 中 川 晃 佐賀県鳥栖市藤木町970-11  
 ⑱発明者 小 林 正 司 佐賀県鳥栖市古賀町373-72  
 ⑱発明者 笠 井 浩 昭 佐賀県鳥栖市田代外町1517-15  
 ⑱発明者 平 野 宗 彦 佐賀県鳥栖市萱方町201-5  
 ⑱発明者 徳 淵 文 明 佐賀県鳥栖市山浦町3361  
 ⑱発明者 平 島 信 親 福岡県太宰府市高雄5丁目14-13  
 ⑲出 願 人 久光製薬株式会社 佐賀県鳥栖市田代大官町408番地

## 明細書

1. 発明の名称  
 温熱貼付剤

## 2. 特許請求の範囲

1. 発熱部材にA-B-A型ブロック共重合体、脂環族系石油樹脂、軟化剤及び吸水高分子よりなる粘着剤を付与した温熱貼付剤。
2. 発熱部材にA-B-A型ブロック共重合体10～30重量部、脂環族系石油樹脂10～50重量部、軟化剤10～50重量部及び吸水高分子1～10重量部よりなる粘着剤を付与した温熱貼付剤。
3. A-B-A型ブロック共重合体、脂環族系石油樹脂、軟化剤及び吸水高分子よりなる発熱部材用粘着剤。
4. A-B-A型ブロック共重合体10～30重量部、脂環族系石油樹脂10～50重量部、軟化剤10～50重量部及び吸水高分子1～

10重量部よりなる発熱部材用粘着剤。

5. 発熱部材にA-B-A型ブロック共重合体、脂環族系石油樹脂、軟化剤、吸水高分子及び薬物を含有させた粘着剤を付与した温熱貼付剤。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は人体皮膚に適用することを目的とした自着性の優れた温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤を提供することにある。

(従来の技術)

従来より、空気又は酸素の存在によって発熱する発熱層及び粘着層からなる、温熱貼付剤が検討されている。例えば特開昭50-54188号には鉄粉等よりなる発熱部材と湿布部材よりなる温湿布構造物が、特開昭53-47154号にはアルカリ金属の硫化物よりなる発熱剤と湿布剤よりなる温熱湿布剤が、更に特開昭62-10301

4号には発熱体と粘着剤を組み合わせた温熱ブラスターが、それぞれ開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、これらの温熱貼付剤において、

- イ) 粘着力が弱いため、皮膚に貼付する場合粘着テープ等で止める補助手段が必要である。
- ロ) 湿布剤にあっては含有する水の影響のため熱伝導が悪く貼付時に冷感を感じ、更に温感を感じるまでのラグタイムがある。
- ハ) 油性の粘着剤を用いた場合、剥離時の角質剥離による気触れが発生する場合がある。
- ニ) 湿布剤と皮膚との間に、発熱による汗等の分泌物が貯留しこれが気触れの原因となる。
- ホ) 発熱により、皮膚と接触している粘着剤に変化が起き、ダレ、膏体のはみだし等が起きる場合がある。

等の問題があり、未だ理想的な温熱貼付剤並びに

発熱部材用粘着剤が出現していないのが現状である。

そこで本願発明者らは、これらの問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、A-B-A型ブロック共重合体、脂環族系石油樹脂、軟化剤及び吸水高分子よりなる粘着剤を使用することで、

1. 貼付時より温感を感じる熱伝導性を保持
2. 皮膚の動きに追従しうる柔らかい粘着特性
3. 気触れの原因となる汗等の分泌物を吸収する
4. 熱に対して安定であり、ダレ、膏体のはみだし等がない
5. 皮膚に対する副作用(気触れ)の緩和

等の特性を保持した、まさに理想的な温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤となることを見出し、本発明としたのである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤

に最も適した粘着剤を見出し温熱貼付剤としたことにある。

次に本発明の構成成分について詳しく説明する。A-B-A型ブロック共重合体とは、モノビニル置換芳香族化合物Aと共役ジオレフィン共重合体Bとのブロック共重合体であり、具体的にはカリフレックスTR-1101、カリフレックスTR-1107、カリフレックスTR-1111(シェル化学製)等、フィリップベトロリアム製のソルプレン418等であり、その配合量は粘着剤組成物中10~30重量部であり、好ましくは15~25重量部である。

吸水高分子とは、自重の10倍以上の水を吸収しゲル化膨潤するものであり、例えば水溶性ポリマーに軽度な架橋結合を導入した吸水高分子が、適宜単独もしくは2種以上の混合でもって処方される。具体的にはサンウェットIM-300、サンウェットIM-300MPS、サンウェットIM-1000、サンウェットIM-1000MPS(三洋化成製)等、アクアキープ4S、アクア

キープ4SH(製鉄化学製)等、スミカゲルSP-520、スミカゲルN-1040(住友化学製)等、KIゲル201-K、KIゲル-201K-F2(クラレ製)等、アラソープ800、アラソープ800F(荒川化学製)等であり、中でもサンウェットIM-300MPS、サンウェットIM-1000MPS、スミカゲルNP-1020、スミカゲルNP-1040、KIゲル-201K-F2、アラソープ800F等は特に好ましい。配合量としては、粘着剤組成物中1~10重量部であり、好ましくは2~8重量部である。

脂環族系石油樹脂とは、環状骨格を持った石油系樹脂であり、具体的にはアルコンP-85、アルコンP-100、アルコンP-125(荒川化学製)等、クイントン(日本ゼオン製)、エスコレッツ3000(エクソン製)等であり、その配合量は10~50重量部であり、好ましくは25~45重量部である。

軟化剤としては、高級脂肪酸、液化ゴム、鉱油等が用いられ、その配合量としては、10~50



重量部、好ましくは25～45重量部である。

その他使用目的に応じて、従来公知の老化防止剤、無機充填剤、酸化防止剤等が適宜適量配合される。

以上のようにして、得られた粘着剤を発熱部材と組み合わせて、本願発明の温熱貼付剤とするわけであるが、ここで発熱部材の種類は別に制約はなく、従来公知の発熱を有する部材であればすべて適用できるものである。

例えば電気利用の発熱部材、乾電池又は太陽電池等を使用した発熱部材又はペーパー状の電池、あるいはもぐさや昔から使用されているカイロ部材や化学発熱を利用した発熱カイロ等が挙げられる。又、化学発熱を利用した発熱カイロの原料としては、例えば特開昭50-105562号公報、実開昭50-97289号公報、特開昭50-23064号公報、特開昭50-40477号公報、実開昭55-59616号公報、特公昭60-12381号公報、特公昭61-8116号公報、特公昭63-24030号公報等に記載のものが

使用されるが、これら引用公報記載のものに限定はされず、これら以外の公報又は文献記載のものも当然使用される。尚、本発明における発熱部材として特に好ましいのは、化学発熱型の発熱カイロ型のものが携帯上より便利である。その組成としては鉄粉系、反応助剤、水及び保水剤から構成されるもので、空気及び水の共存下で発熱を生起する物質が好んで使用される。具体的には鉄粉、還元鉄粉、活性炭、アルミナ、シリカゲル、木炭、吸水性高分子、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化鉄、酢酸、クロル酢酸、水、アクリル系吸水高分子等の発熱原料を適宜配合処方した組成物であり、本発明において使用する発熱剤量は1～2g/cm<sup>2</sup>程度が適当である。又、発熱剤の温度条件としては粘着剤層の熱安定性を破壊しないことがもっとも重要であり、極度の高温状態は好ましくない。そこで、本発明の温度設定としては粘着剤表面温度が60℃以下がよく、好ましくは50℃以下、更に好ましい状態としては45℃以下がもっともよい。又、遠赤外線効果

を期待するうえで発熱組成中にセラミックスの含有や発熱部材層と粘着剤層の間にセラミックスを挿入した層を設けてもよい。

このようにして得られた温熱貼付剤は、肩こり、腰痛、打ち身、捻挫等の疾患に使用され、温熱による治療効果を充分期待できるものであり、又、使用上特に問題を生じていた気触れの発生を、本発明の温熱貼付剤に吸汗性を持たせることにより著しく抑制させたものである。

又、薬物としては経皮吸収可能な薬物を含有させ、温熱医療用貼付剤として用いることができる。例えば、皮膚刺激剤及び鎮痛消炎剤として、サリチル酸、サリチル酸メチル、サリチル酸グリコール、 $\alpha$ -メントール、カンフル、ハッカ油、チモール、ニコチン酸ベンジルエステル、トウガラシエキス、カプサイシン、ノニル酸ワニアルアミド、フルビナク、フルフェナム酸ブチル、ピロキシカム、インドメタシン、ケトプロフェン、ブアラプロフェン、フェブラゾン、ロキソプロフェン、アソフェナクナトリウム、オキサプロジン、エモル

ファゾン、フェンチアザック、ジクロフェナクナトリウム、ジフルニサル、イブプロフェンピコノール、ベンダザック、及びスプロフェン、並びにこれらのエステル誘導体、あるいは塩酸ブレンオルフィン、ペンタゾシン、酒石酸ブトルフェノール等。

中枢神経作用剤（睡眠鎮静剤、抗てんかん剤、精神神経用剤）として、フルフェナジン、チオリダジン、ジアゼパム、クロルプロマジン、ニトラゼパム、エスタゾラム、トリアゾラム、ニメタゼパム、フルニトラゼパム、ハロセキサゾラム、フルラゼパム、クロナゼパム、プロペリシアジン、プロクロルベラジン、アルプラゾラム、オキサゼパム、オキサゾラム、クロキサゾラム、プラゼパム、フルタゾラム、メキサゾラム、ロラゼパム、フルジアゼパム、プロマゼパム、メタゼパム等。

利尿剤としてハイドロサイアザイド、ベンドロフルナサイアザイド、エチアジド、シクロベンチアジド、ヒドロクロロチアジド、ベンフルチド、メチクロチアジド、フロセミド、メトラゾン、ボ

リチアジド、ベンドロフルメチアジド等。

血圧降下剤として、クロニジン、アルサーオキシロン、レシナミン、メシル酸ジヒドロエルゴトキシニン、レセル、ピンブラゾシン、カプトプリル、ピンドロール、マレイン酸エナラプリル等。

冠血管拡張剤としてニトログリセリン、ニトログリコール、イソソルバイトジナイトレート、塩酸パバベリン、ジピリダモール、エフロキサート、トリメタジン、ニコランジル、シンナリジン、ナイリドン、モルシドミンニフェジピン等。

鎮咳去痰剤としてリン酸コディン、リン酸ジヒドロコディン、塩酸エフェドリン、塩酸クロルブレンナリン、臭化水素酸フェノテロール、硫酸サルブタモール、リン酸ジメモルファン、塩酸アゼラスチン、塩酸クレンブテロール、塩酸ツロブテロール、塩酸トリメトキノール、塩酸プロカテロール、塩酸ブロムヘキシニン、トラニラスト、ヒベンズ酸チベピジン、フマル酸ケトチフェン、フマル酸フォルモテロール、リン酸ベンスプロベリン、グリチルレチン酸等。

ンアセトニド、酢酸デキサメタゾン、デキサメタゾン、フルオロメトロン、リン酸ベタメタゾンナトリウム、ベタメタゾン、吉草酸ベタメタゾン、プロピオン酸ベクロメタゾン、フルドロキシコルチド、酪酸ヒドロコルチゾン、ジプロピオン酸ベタメタゾン、フルオシノニド、プロピオン酸クロベタゾール、吉草酸ジフルコルトロン、ハルシノニド、アムシノニド、吉草酸プレドニゾロン等。

局所麻酔剤としてリドカイン、アミノ安息香酸エチル、塩酸プロカイン、ジブカイン、プロカイン等が挙げられる。

これら薬効成分は、一種又は必要に応じて二種以上配合されて用いられる。

配合量としては薬効を期待できる量が好ましく、粘着剤全体を100重量部とした場合、0.001～20重量部の範囲内で適宜処方される。又、湿布薬として使用可能な漢方薬のエキス、粉体等も当然使用できるものである。

このようにして薬効成分を配合した粘着剤を付与した温熱貼付剤は特に長時間貼付しても気触れ

抗ヒスタミン剤として塩酸ジフェンヒドラミン、塩酸トリプロリジン、塩酸イソチベンジル、塩酸プロメタジン、マレイン酸クロルフェニラミン、塩酸シプロヘプタジン、フマル酸クレマスチン、マレイン酸カルビノキサミン、マレイン酸ジメチンデン等。

不整脈用剤としてアルブレノロール、オクスブレノロール、ブクモロール、ブアラノロール、ピンドロール、インデノロール、カルテオロール、プフェトロール、プロアラノロール、チモロール等。

強心剤としてジキタリス、ユビデカレノン、ジゴキシン、メチルジゴキシン、デストラノシド等。

性ホルモンとしてエストラジオールエナンテート、エストラジオールシビネート、レボノルゲストレル、エストラジオール等。

副腎皮膚ホルモン剤として酢酸ヒドロコルチゾン、ヒドロコルチゾン、プレドニゾロン、トリアムシノロンアセトニド、デキサメタゾンリン酸エステル、メチルプレドニゾロン、酢酸ダイクロリ

の原因と考えられる汗を十分に吸収するため、その発生を著しく抑制するものである。又、温熱効果もあり、人体皮膚に対する薬物の経皮吸収が一段と向上し、薬効発現性が速く治療効果においても好ましいものである。

次に製造法としては、従来公知の方法で良く、例えばニーダー、ミキサー等の混練機を用い、120～160℃程度の温度で混練し、シート基材に展延するか、もしくはいったん剥離処理の施された紙、フィルム等に展延し、その後使用される基材に圧着転写して得られた粘着シートを発熱体として張り合わせて製造することもできる。

このようにして製造された、温熱貼付剤は最終的には気密性の包装形態で処理されることが望ましいものであるが、これは発熱体の発熱の仕方に応じた包装形態の対応を取る必要があり、特に限定されるものではない。

(作用)

以上、上述した本発明の温熱貼付剤は、以下の



試験例、実施例で述べる如く、

- 1) A-B-A型ブロック共重合体 10～30 重量部
- 2) 吸水高分子 1～10 重量部
- 3) 脂環族系石油樹脂 10～50 重量部
- 4) 軟化剤 10～50 重量部

又は1)～4)の組成物に薬物配合による粘着剤が必須であり、これを発熱体と組み合わせることにより、

- ①早い温感発現
- ②皮膚に追従しうる柔らかい粘着特性
- ③汗等の分泌物の吸収
- ④熱に対して安定な特性

⑤皮膚に対する副作用（気触れ等）の緩和等の特徴を有し、正に理想的な温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤となるのである。

#### 〔実施例〕

次に、上述の作用及び効果を実施例及び試験例により更に詳しく説明する。

重量部をニーダー中150℃にて混練、その後酸化チタン3重量部と吸水高分子としてサンウェットIM-300MPS（三洋化成製）5重量部を添加今後し、実施例1と同様に処理して本発明の温熱貼付剤とした。皮膚に貼付したところ実施例1と同様であった。

#### 参考例1

ゼラチン	4 重量部
ポリアクリル酸ソーダ	5 重量部
グリセリン	20 重量部
ポリビニルピロリドン	1 重量部
カオリン	15 重量部
水	残部

上記の組成により、湿布剤を作成し、実施例1と同様にして、温熱貼付剤とした。

#### 参考例2

カリフレックスTR-1107	20 重量部
----------------	--------

#### 実施例1

A-B-A型ブロック共重合体としてカリフレックスTR-1107（シェル化学製）25重量部と軟化剤として流動パラフィン30重量部、脂環族系石油樹脂としてアルコン（荒川化学製）40重量部をニーダー中160℃にて混練、その後吸水高分子としてサンウェットIM-300MPS（三洋化成製）5重量部を添加混合し、不織布に350μmの厚さになるように展延したものを、所望の大きさに切断後、発熱体と張り合わせ本発明の温熱貼付剤とした。このものを貼付したところ、貼付後3分で温感を感じ初め、6時間にわたって適度な温感が持続した。又、剥離後の皮膚気触れも皆無であった。

#### 実施例2

A-B-A型ブロック共重合体としてカリフレックスTR-1107（シェル化学製）22重量部と添加剤として流動パラフィン33重量部、脂環族系石油樹脂としてアルコン（荒川化学製）37

流動パラフィン	24 重量部
水添ロジン	30 重量部
吸水性高分子	1 重量部

上記の組成により、実施例1と同様に処理して温熱貼付剤とした。

#### 試験例1（温感試験）

ボランティアの背中に本発明の実施例1及び参考例1の温熱貼付剤を貼付し、その皮膚温度変化を温度センサーにて測定した。その結果を表1に示す。

表1

時間 試料	0分	5分	10分	1時間	2時間	3時間	4時間	5時間
実施例1	32.0℃	35.4℃	39.2℃	40.0℃	40.1℃	40.0℃	40.0℃	39.8℃
参考例1	32.0℃	32.1℃	32.4℃	36.8℃	38.8℃	39.6℃	39.5℃	39.4℃

表1に示す通り、本発明の温熱貼付剤は、参考

例に比較し、早い温感発現を如実に示しており、本発明温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤の優秀さを裏付けるものであった。

#### 試験例2 (吸水力試験)

各試験サンプル(実施例1、2及び比較例1より発熱体を除いたもの) 5×6 cmのものを水中に浸し、8時間後に取り出しその重量を測定し、増加した重量を元の重量で除し、吸水した量を表2に示す。(尚、比較例1とは、実施例1より吸水高分子を除いたものである。)

表2

	増加重量%
実施例1	39.7
実施例2	48.5
比較例1	2.1

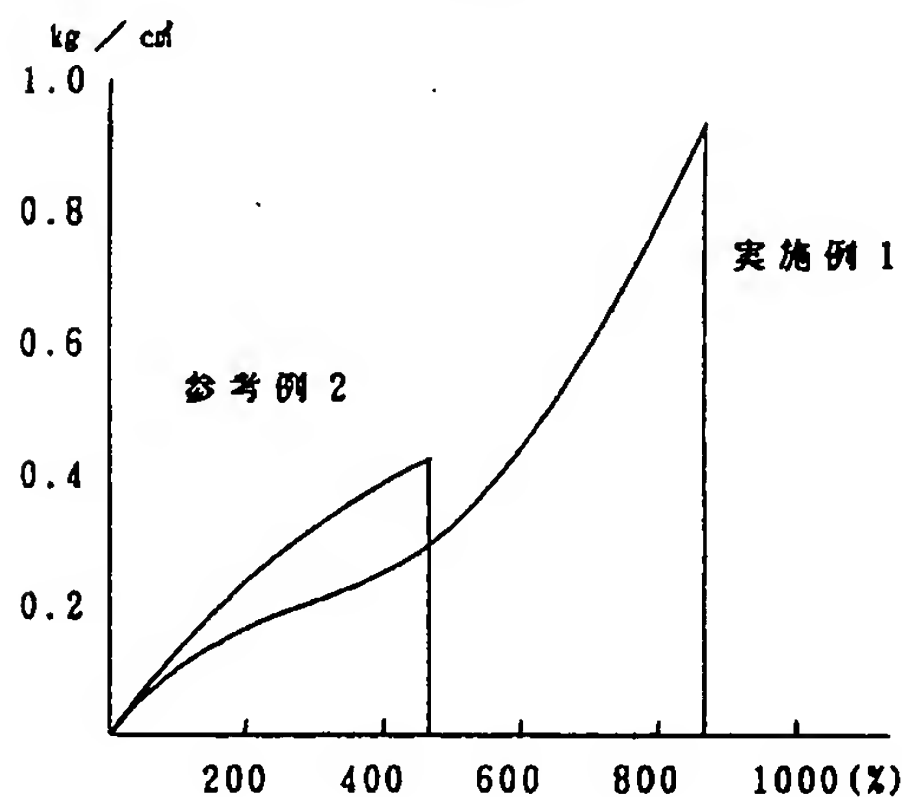
結果より明らかな如く、本発明の粘着剤は、比

が示された。

#### 試験例4 (柔軟性試験)

1号型ダンベル状で調整した試験サンプルを、300 mm/minの引張速度で強度と伸びを測定し図3に示した。

図2



較例に比べきわだった吸水力を示した。

#### 試験例3 (耐熱性試験)

各試験サンプルの基材を一定押出圧力を加え、各温度における細管の流出速度を測定し、図2に示した。

図1

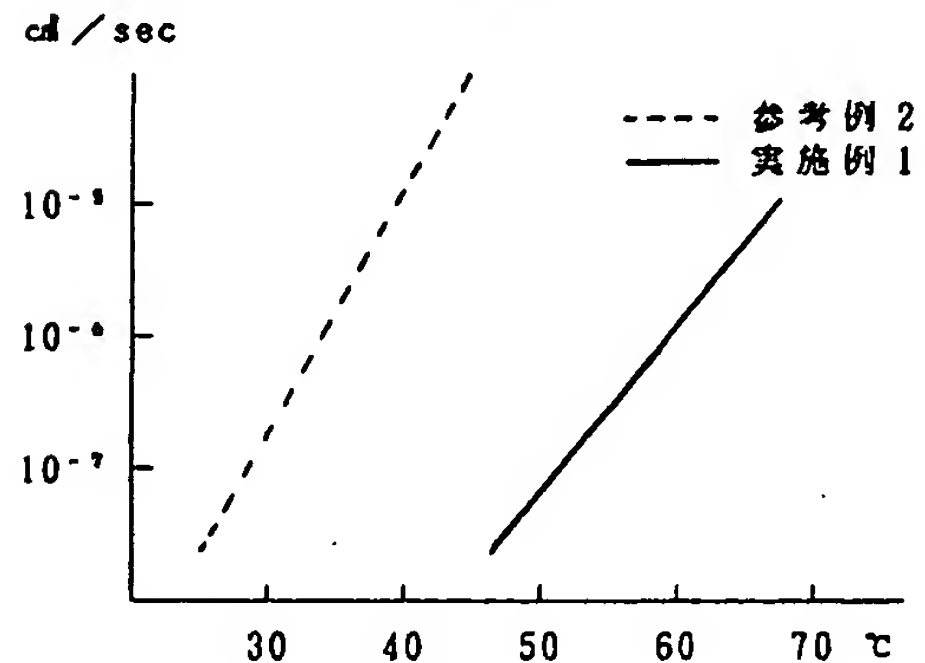


図1に示す通り、実施例は参考例に比較し温度における流出速度が非常に小さく、耐熱性に優れた温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤であること

図2より実施例1は参考例2に比較して、弱い力で伸長し、更に破断時における伸びと強度が大きく柔軟性に優れた温熱貼付剤である。

#### (発明の効果)

実施例及び試験例からもわかる通り、本発明の温熱貼付剤は

- ①早い温感発現
  - ②皮膚に追従しうる柔らかい粘着特性
  - ③汗等の分泌物の吸収
  - ④熱に対して安定な特性
  - ⑤皮膚に対する副作用(気触れ等)の緩和
- 等の機能を保持した、従来にない優れた自着性の温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤であり、薬物含有しない場合は、特に肩こり、腰痛、打ち身、捻挫等の疾患に対する治療剤として有用である。又、各々の薬物含有した場合においても上記の機能を有し、それぞれの薬効発現性をより向上させるものであり、医薬産業上非常に有用である。

手続補正書 (自発)

昭和 63 年 7 月 11 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和 63 年 特許願第 1 2 9 3 8 8 号

2. 発明の名称

温熱貼付剤

3. 補正をする者

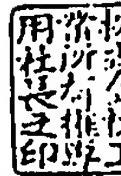
事件との関係 特許出願人

住所 佐賀県鳥栖市田代大宮町408番地 (〒841)

名称 久光製薬株式会社

代表者 中 富 博 隆

(連絡先 電 0942-83-2101 山川秀機)



4. 補正命令の日付

自発



5. 補正の対象

「願書の添付書類の目録」及び「明細書全文」

6. 補正の内容

本願願書及び明細書中、下記の訂正を致します。

明細書

1. 発明の名称

温熱貼付剤

2. 特許請求の範囲

1. 発熱部材に A-B-A 型ブロック共重合体、脂環族系石油樹脂、軟化剤及び吸水高分子よりなる粘着剤を付与した温熱貼付剤。

2. 発熱部材に A-B-A 型ブロック共重合体 10 ~ 30 重量部、脂環族系石油樹脂 10 ~ 50 重量部、軟化剤 10 ~ 50 重量部及び吸水高分子 1 ~ 10 重量部よりなる粘着剤を付与した温熱貼付剤。

3. A-B-A 型ブロック共重合体、脂環族系石油樹脂、軟化剤及び吸水高分子よりなる発熱部材用粘着剤。

4. A-B-A 型ブロック共重合体 10 ~ 30 重量部、脂環族系石油樹脂 10 ~ 50 重量部、軟化剤 10 ~ 50 重量部及び吸水高分子 1 ~

10 重量部よりなる発熱部材用粘着剤。

5. 発熱部材に A-B-A 型ブロック共重合体、脂環族系石油樹脂、軟化剤、吸水高分子及び薬物を含有させた粘着剤を付与した温熱貼付剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は人体皮膚に適用することを目的とした自着性の優れた温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤を提供することにある。

(従来の技術)

従来より、空気又は酸素の存在によって発熱する発熱層及び粘着層からなる、温熱貼付剤が検討されている。例えば特開昭 50-54188 号には鉄粉等よりなる発熱部材と湿布部材よりなる温湿布構造物が、特開昭 53-47154 号にはアルカリ金属の硫化物よりなる発熱剤と湿布剤よりなる温熱湿布剤が、更に特開昭 62-10301

4号には発熱体と粘着剤を組み合わせた温熱プラスチックが、それぞれ開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、これらの温熱貼付剤において、

イ) 粘着力が弱いため、皮膚に貼付する場合粘着テープ等で止める補助手段が必要である。

ロ) 湿布剤にあっては含有する水の影響のため熱伝導が悪く貼付時に冷感を感じ、更に温感を感じるまでのラグタイムがある。

ハ) 油性の粘着剤を用いた場合、剥離時の角質剥離による気触れが発生する場合がある。

ニ) 湿布剤と皮膚との間に、発熱による汗等の分泌物が貯留しこれが気触れの原因となる。

ホ) 発熱により、皮膚と接触している粘着剤に変化が起き、ダレ、膏体のはみだし等が起きる場合がある。

等の問題があり、未だ理想的な温熱貼付剤並びに

発熱部材用粘着剤が出現していないのが現状である。

そこで本願発明者らは、これらの問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、A-B-A型ブロック共重合体、脂環族系石油樹脂、軟化剤及び吸水高分子よりなる粘着剤を使用することで、

1. 貼付時より温感を感じる熱伝導性を保持
2. 皮膚の動きに追従しうる柔らかい粘着特性
3. 気触れの原因となる汗等の分泌物を吸収する
4. 熱に対して安定であり、ダレ、膏体のはみだし等がない
5. 皮膚に対する副作用(気触れ)の緩和

等の特性を保持した、まさに理想的な温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤となることを見出し、本発明としたのである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤

に最も適した粘着剤を見出し温熱貼付剤としたことにある。

次に本発明の構成成分について詳しく説明する。A-B-A型ブロック共重合体とは、モノビニル置換芳香族化合物Aと共役ジオレフィン共重合体Bとのブロック共重合体であり、具体的にはカリフレックスTR-1101、カリフレックスTR-1107、カリフレックスTR-1111(シェル化学製)等、フィリップベトロリアム製のソルブレン418等であり、その配合量は粘着剤組成物中10~30重量部であり、好ましくは15~25重量部である。

吸水高分子とは、自重の10倍以上の水を吸収しゲル化膨潤するものであり、例えば水溶性ポリマーに軽度な架橋結合を導入した吸水高分子が、適宜単独もしくは2種以上の混合をもって処方される。具体的にはサンウェットIM-300、サンウェットIM-300MPS、サンウェットIM-1000、サンウェットIM-1000MP(三洋化成製)等、アクアキープ4S、アクア

キープ4SH(製鉄化学製)等、スミカゲルSP-520、スミカゲルN-1040(住友化学製)等、KIゲル201-K、KIゲル-201K-F2(クラレ製)等、アラソープ800、アラソープ800F(荒川化学製)等であり、中でもサンウェットIM-300MPS、サンウェットIM-1000MPS、スミカゲルNP-1020、スミカゲルNP-1040、KIゲル-201K-F2、アラソープ800F等は特に好ましい。配合量としては、粘着剤組成物中1~10重量部であり、好ましくは2~8重量部である。

脂環族系石油樹脂とは、環状骨格を持った石油系樹脂であり、具体的にはアルコンP-85、アルコンP-100、アルコンP-125(荒川化学製)等、クイントン(日本ゼオン製)、エスコレッツ3000(エクソン製)等であり、その配合量は10~50重量部であり、好ましくは25~45重量部である。

軟化剤としては、高級脂肪酸、液化ゴム、鉱油等が用いられ、その配合量としては、10~50

重量部、好ましくは25～45重量部である。

その他使用目的に応じて、従来公知の老化防止剤、無機充填剤、酸化防止剤等が適宜適量配合される。

以上のようにして、得られた粘着剤を発熱部材と組み合わせて、本願発明の温熱貼付剤とするわけであるが、ここで発熱部材の種類は別に制約はなく、従来公知の発熱を有する部材であればすべて適用できるものである。

例えば電気利用の発熱部材、乾電池又は太陽電池等を使用した発熱部材又はペーパー状の電池、あるいはもぐさや昔から使用されているカイロ部材や化学発熱を利用した発熱カイロ等が挙げられる。又、化学発熱を利用した発熱カイロの原料としては、例えば特開昭50-105562号公報、実開昭50-97289号公報、特開昭50-23064号公報、特開昭50-40477号公報、実開昭55-59616号公報、特公昭60-12381号公報、特公昭61-8116号公報、特公昭63-24030号公報等に記載のものが

使用されるが、これら引用公報記載のものに限定はされず、これら以外の公報又は文献記載のものも当然使用される。尚、本発明における発熱部材として特に好ましいのは、化学発熱型の発熱カイロ型のものが携帯上より便利である。その組成としては鉄粉系、反応助剤、水及び保水剤から構成されるもので、空気及び水の共存下で発熱を生起する物質が好んで使用される。具体的には鉄粉、還元鉄粉、活性炭、アルミナ、シリカゲル、木炭、吸水性高分子、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化鉄、酢酸、クロル酢酸、水、アクリル系吸水高分子等の発熱原料を適宜配合処方した組成物であり、本発明において使用する発熱剤量は1～2g/cm<sup>2</sup>程度が適当である。又、発熱剤の温度条件としては粘着剤層の熱安定性を破壊しないことがもっとも重要であり、極度の高温状態は好ましくない。そこで、本発明の温度設定としては粘着剤表面温度が60℃以下がよく、好ましくは50℃以下、更に好ましい状態としては45℃以下がもっともよい。又、遠赤外線効果

を期待するうえで発熱組成中にセラミックスの含有や発熱部材層と粘着剤層の間にセラミックスを挿入した層を設けてもよい。

このようにして得られた温熱貼付剤は、肩こり、腰痛、打ち身、捻挫等の疾患に使用され、温熱による治療効果を充分期待できるものであり、又、使用上特に問題を生じていた気触れの発生を、本発明の温熱貼付剤に吸汗性を持たせることにより著しく抑制させたものである。

又、薬物としては経皮吸収可能な薬物を含有させ、温熱医療用貼付剤として用いることができる。例えば、皮膚刺激剤及び鎮痛消炎剤として、サリチル酸、サリチル酸メチル、サリチル酸グリコール、*l*-メントール、カンフル、ハッカ油、チモール、ニコチン酸ベンジルエステル、トウガラシエキス、カプサイシン、ノニル酸ワニアルアミド、フルビナク、フルフェナム酸ブチル、ピロキシカム、インドメタシン、ケトプロフェン、ブラノプロフェン、フェブラゾン、ロキソプロフェン、アソフェナクナトリウム、オキサプロジン、エモル

ファゾン、フェンチアザック、ジクロフェナクナトリウム、ジフルニサル、イブプロフェンピコノール、ベンダザック、及びスプロフェン、並びにこれらのエステル誘導体、あるいは塩酸ブレンルフィン、ペンタゾシン、酒石酸ブトルファノール等。

中枢神経作用剤（睡眠鎮静剤、抗てんかん剤、精神神経用剤）として、フルフェナジン、チオリダジン、ジアゼパム、クロルプロマジン、ニトラゼパム、エスタゾラム、トリアゾラム、ニメタゼパム、フルニトラゼパム、ハロセキサゾラム、フルラゼパム、クロナゼパム、プロペリシアジン、プロクロルペラジン、アルブラゾラム、オキサゼパム、オキサゾラム、クロキサゾラム、ブラゼパム、フルタゾラム、メキサゾラム、ロラゼパム、フルジアゼパム、プロマゼパム、メタゼパム等。

利尿剤としてハイドロサイアザイド、ペンドロフルナサイアザイド、エチアジド、シクロベンチアジド、ヒドロクロロチアジド、ベンフルチド、メチクロチアジド、フロセミド、メトラゾン、ホ



リチアジド、ベンドロフルメチアジド等。

血圧降下剤として、クロニジン、アルサーオキシロン、レシナミン、メシル酸ジヒドロエルゴトキシン、レセル、ビンブラゾシン、カプトプリル、ピンドロール、マレイン酸エナラプリル等。

冠血管拡張剤としてニトログリセリン、ニトログリコール、イソソルバイトジナイトレート、塩酸ババベリン、ジピリダモール、エフロキサート、トリメタジン、ニコランジル、シンナリジン、ナイリドン、モルシドミンニフェジピン等。

鎮咳去痰剤としてリン酸コデイン、リン酸ジヒドロコデイン、塩酸エフェドリン、塩酸クロルブレンナリン、臭化水素酸フェノテロール、硫酸サルブタモール、リン酸ジメモルファン、塩酸アゼラスチン、塩酸クレンプテロール、塩酸ツロブテロール、塩酸トリメトキノール、塩酸プロカテロール、塩酸ブロムヘキシソ、トラニラスト、ヒベンズ酸チベピジン、フマル酸ケトチフェン、フマル酸フォルモテロール、リン酸ベンスプロベリン、グリチルレチン酸等。

ンアセトニド、酢酸デキサメタゾン、デキサメタゾン、フルオロメトロン、リン酸ベタメタゾンナトリウム、ベタメタゾン、吉草酸ベタメタゾン、プロピオン酸ベクロメタゾン、フルドロキシコルチド、酪酸ヒドロコルチゾン、ジプロピオン酸ベタメタゾン、フルオシノニド、プロピオン酸クロベタゾール、吉草酸ジフルコルトロン、ハルシノニド、アムシノニド、吉草酸プレドニゾロン等。

局所麻酔剤としてリドカイン、アミノ安息香酸エチル、塩酸プロカイン、ジブカイン、プロカイン等が挙げられる。

これら薬効成分は、一種又は必要に応じて二種以上配合されて用いられる。

配合量としては薬効を期待できる量が好ましく、粘着剤全体を100重量部とした場合、0.001～20重量部の範囲内で適宜処方される。又、湿布薬として使用可能な漢方薬のエキス、粉体等も当然使用できるものである。

このようにして薬効成分を配合した粘着剤を付与した温熱貼付剤は特に長時間貼付しても気触れ

抗ヒスタミン剤として塩酸ジフェンヒドラミン、塩酸トリプロリジン、塩酸イソチベンジル、塩酸プロメタジン、マレイン酸クロルフェニラミン、塩酸シプロヘプタジン、フマル酸クレマスチン、マレイン酸カルビノキサミン、マレイン酸ジメチンデン等。

不整脈用剤としてアルブレノロール、オクスブレノロール、ブクモロール、ブアラノロール、ピンドロール、インデノロール、カルテオロール、ブフェトロール、プロアラノロール、チモロール等。

強心剤としてジキタリス、ユビデカレノン、ジゴキシソ、メチルジゴキシソ、デストラノシド等。

性ホルモンとしてエストラジオールエナンテート、エストラジオールシビネート、レボノルゲストレル、エストラジオール等。

副腎皮膚ホルモン剤として酢酸ヒドロコルチゾン、ヒドロコルチゾン、プレドニゾロン、トリアムシノロンアセトニド、デキサメタゾンリン酸エステル、メチルプレドニゾロン、酢酸ダイクロリ

の原因と考えられる汗を十分に吸収するため、その発生を著しく抑制するものである。又、温熱効果もあり、人体皮膚に対する薬物の経皮吸収が一段と向上し、薬効発現性が速く治療効果においても好ましいものである。

次に製造法としては、従来公知の方法で良く、例えばニーダー、ミキサー等の混練機を用い、

120～160℃程度の温度で混練し、シート基材に展延するか、もしくはいったん剥離処理の施された紙、フィルム等に展延し、その後使用される基材に圧着転写して得られた粘着シートを発熱体として張り合わせて製造することもできる。

このようにして製造された、温熱貼付剤は最終的には気密性の包装形態で処理されることが望ましいものであるが、これは発熱体の発熱の仕方に応じた包装形態の対応を取る必要があり、特に限定されるものではない。

〔作用〕

以上、上述した本発明の温熱貼付剤は、以下の



試験例、実施例で述べる如く、

- 1) A-B-A型ブロック共重合体 10～30 重量部
- 2) 吸水高分子 1～10 重量部
- 3) 脂環族系石油樹脂 10～50 重量部
- 4) 軟化剤 10～50 重量部

又は1)～4)の組成物に薬物配合による粘着剤が必須であり、これを発熱体と組み合わせることにより、

- ①早い温感発現
- ②皮膚に追従しうる柔らかい粘着特性
- ③汗等の分泌物の吸収
- ④熱に対して安定な特性

⑤皮膚に対する副作用（気触れ等）の緩和等の特徴を有し、正に理想的な温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤となるのである。

〔実施例〕

次に、上述の作用及び効果を実施例及び試験例により更に詳しく説明する。

重量部をニーダー中150℃にて混練、その後酸化チタン3重量部と吸水高分子としてサンウェットIM-300MPS（三洋化成製）5重量部を添加今後し、実施例1と同様に処理して本発明の温熱貼付剤とした。皮膚に貼付したところ実施例1と同様であった。

参考例1

ゼラチン	4 重量部
ポリアクリル酸ソーダ	5 重量部
グリセリン	20 重量部
ポリビニルピロリドン	1 重量部
カオリン	15 重量部
水	残部

上記の組成により、湿布剤を作成し、実施例1と同様にして、温熱貼付剤とした。

参考例2

カリフレックスTR-1107	20 重量部
----------------	--------

実施例1

A-B-A型ブロック共重合体としてカリフレックスTR-1107（シェル化学製）25重量部と軟化剤として流動パラフィン30重量部、脂環族系石油樹脂としてアルコン（荒川化学製）40重量部をニーダー中160℃にて混練、その後吸水高分子としてサンウェットIM-300MPS（三洋化成製）5重量部を添加混合し、不織布に350μmの厚さになるように展延したものを、所望の大きさに切断後、発熱体と張り合わせ本願発明の温熱貼付剤とした。このものを貼付したところ、貼付後3分で温感を感じ初め、6時間にわたって適度な温感が持続した。又、剥離後の皮膚気触れも皆無であった。

実施例2

A-B-A型ブロック共重合体としてカリフレックスTR-1107（シェル化学製）22重量部と添加剤として流動パラフィン33重量部、脂環族系石油樹脂としてアルコン（荒川化学製）37

流動パラフィン	24 重量部
水添ロジン	30 重量部
吸水性高分子	1 重量部

上記の組成により、実施例1と同様に処理して温熱貼付剤とした。

試験例1（温感試験）

ボランティアの背中に本発明の実施例1及び参考例1の温熱貼付剤を貼付し、その皮膚温度変化を温度センサーにて測定した。その結果を表1に示す。

表1

時間 試料	0分	5分	10分	1時間	2時間	3時間	4時間	5時間
実施例1	32.0℃	35.4℃	39.2℃	40.0℃	40.1℃	40.0℃	40.0℃	39.8℃
参考例1	32.0℃	32.1℃	32.4℃	36.8℃	38.8℃	39.6℃	39.5℃	39.4℃

表1に示す通り、本発明の温熱貼付剤は、参考

例に比較し、早い温感発現を如実に示しており、本発明温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤の優秀さを裏付けるものであった。

#### 試験例2 (吸水力試験)

各試験サンプル(実施例1、2及び比較例1より発熱体を除いたもの)  $5 \times 6 \text{ cm}$  のものを水中に浸し、8時間後に取り出しその重量を測定し、増加した重量を元の重量で除し、吸水した量を表2に示す。(尚、比較例1とは、実施例1より吸水高分子を除いたものである。)

表2

	増加重量%
実施例1	39.7
実施例2	48.5
比較例1	2.1

結果より明らかな如く、本発明の粘着剤は、比

較例に比べきわだった吸水力を示した。

#### 試験例3 (耐熱性試験)

各試験サンプルの基材を一定押出圧力を加え、各温度における細管の流出速度を測定し、第1図に示した。

第1図に示す通り、実施例は参考例に比較し温度における流出速度が非常に小さく、耐熱性に優れる温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤であることが示された。

#### 試験例4 (柔軟性試験)

1号型ダンベル状で調整した試験サンプルを、 $300 \text{ mm/min}$  の引張速度で強度と伸びを測定し第2図に示した。

第2図より実施例1は参考例2に比較して、弱い力で伸長し、更に破断時における伸びと強度が大きく柔軟性に優れた温熱貼付剤である。

(発明の効果)

実施例及び試験例からもわかる通り、本発明の温熱貼付剤は

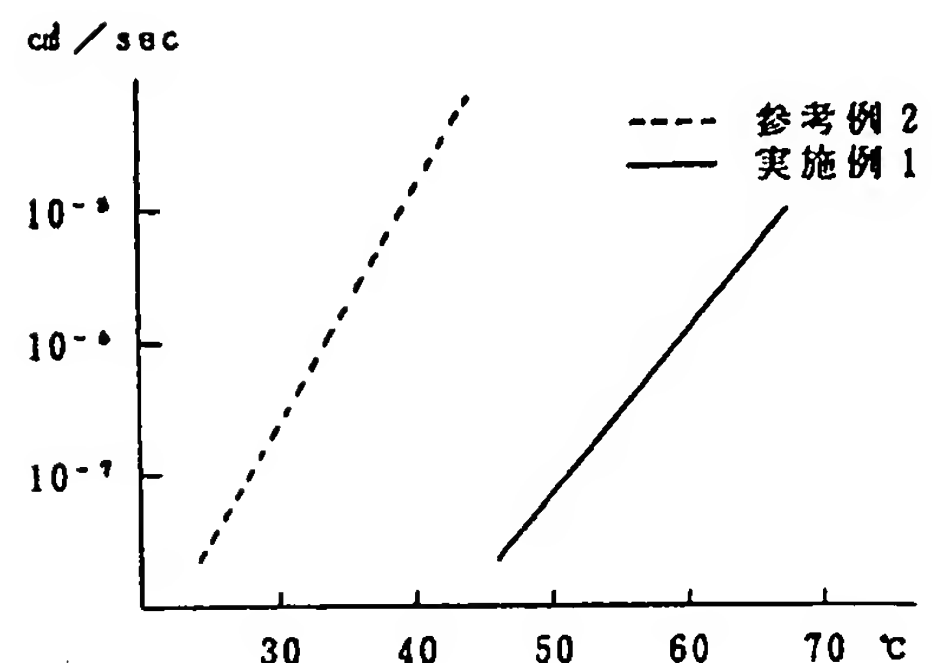
- ①早い温感発現
- ②皮膚に追従しうる柔らかい粘着特性
- ③汗等の分泌物の吸収
- ④熱に対して安定な特性
- ⑤皮膚に対する副作用(気触れ等)の緩和

等の機能を保持した、従来にない優れた自着性の温熱貼付剤並びに発熱部材用粘着剤であり、薬物含有しない場合は、特に肩こり、腰痛、打ち身、捻挫等の疾患に対する治療剤として有用である。又、各々の薬物含有した場合においても上記の機能を有し、それぞれの薬効発現性をより向上させるものであり、医薬産業上非常に有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1及び参考例2のサンプルの耐熱性試験を示し、第2図は実施例1及び参考例2のサンプルの柔軟性試験を示したものである。

第1図

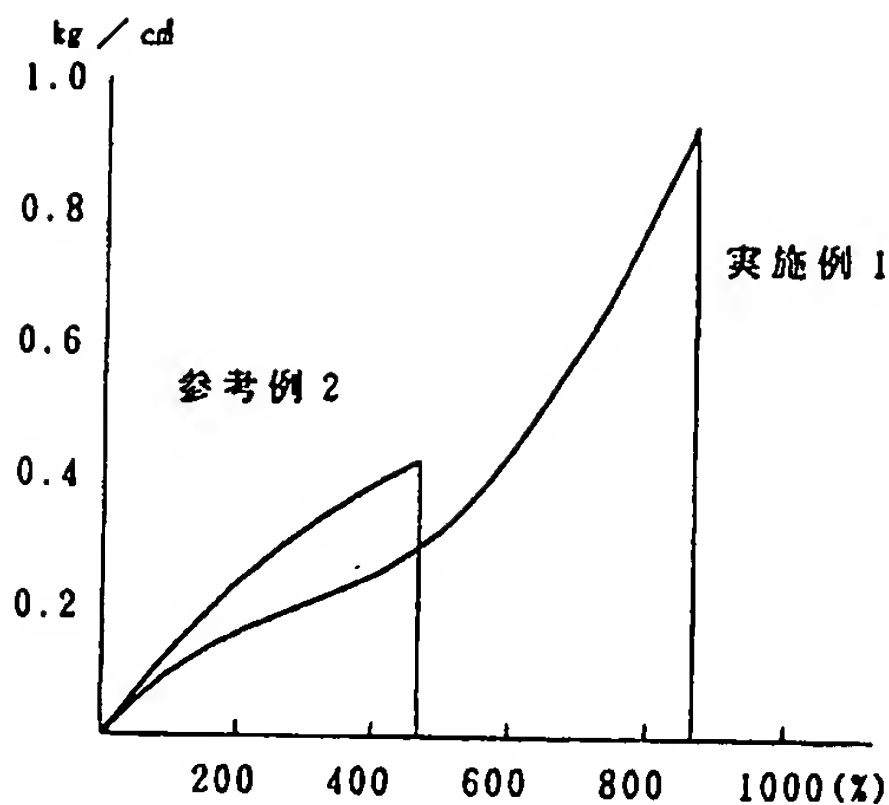


手続補正書 (自発)

第 2 図

平成 1 年 5 月 23 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿



1. 事件の表示

昭和 6 3 年 特許願第 1 2 9 3 8 8 号

2. 発明の名称

温熱貼付剤

3. 補正をする者

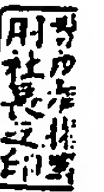
事件との関係 特許出願人

住所 佐賀県鳥栖市田代大官町 408 番地 (郵 841)

名称 久光製薬株式会社

代表者 中 富 博 隆

(連絡先 電 0942-83-2101 山川秀樹)



4. 補正命令の日付

自発

5. 補正の対象

明細書中、「3. 発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

本願明細書中、下記の訂正を致します。



- (1) 明細書中、「3. 発明の詳細な説明」の欄の第 3 頁下から第 2 行目の次に「※上記における気触れとはカブレを意味する。」を挿入する。
- (2) 同書中、第 6 頁上から第 5 行目の「(荒川化学製)」の前に「、アラソープ S-100」を挿入する。
- (3) 同書中、第 16 頁上から第 5 行目の「アルコン」を「アルコン P-100」と訂正する。
- (4) 同書中、第 16 頁最後の行の「アルコン」を「アルコン P-100」と訂正する。
- (5) 同書中、第 17 頁上から第 4 行目の「今後し」を「混合し」と訂正する。
- (6) 同書中、第 17 頁上から第 6 行目の次に、下記の「実施例 3」を挿入する。

「実施例 3」

A-B-A 型ブロック共重合体としてカリフレックス TR-1107 (シェル化学製) 25 重量部と軟化剤として流動パラフィン 30 重量部、脂環族系石油樹脂としてアルコン P-85 (荒川化学製) 39 重量部をニーダー中 160℃にて混練、

その後吸水高分子としてサンウェット IM-1000 MPS (三洋化成製) 3 重量部と酸化チタン 3 重量部を添加混合し、実施例 1 同様に処理して本発明の温熱貼付剤とした。皮膚に貼付したところ実施例 1 と同様であった。」